

HARDENING TYPE ADHESIVE SHEET

Publication number: JP11343470

Publication date: 1999-12-14

Inventor: MIURA MAKOTO; ISHIZAWA HIDEAKI

Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: **C09J7/02; C09J133/08; C09J163/00; C09J7/02;
C09J133/06; C09J163/00; (IPC1-7): C09J7/02;
C09J133/08; C09J163/00**

- European:

Application number: JP19980152975 19980602

Priority number(s): JP19980152975 19980602

Report a data error here

Abstract of JP11343470

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a double sided adhesive and hardening type pressure-sensitive adhesive sheet that has good pressure-sensitive adhesion as in its adhesive, is hardened by light emission to manifest high adhesive strength, further shows excellent traceability to the uneven surface of the substrate, when stress is loaded on the substrate with reduced unevenness dispersion in hardening of the double sided adhesive layers. **SOLUTION:** The hardening type pressure-sensitive adhesive layer is a hardening type pressure sensitive adhesive composition comprising an acrylic pressure-sensitive polymer, a cationically polymerizable compound, crosslinked rubber particles and a photocationic polymerization initiator and the hardening adhesive layer is formed on both surfaces of the base material made of nonwoven fabrics having $\geq 30\%$ permeability by the light having the wave length activating the photocatalytic polymerization initiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343470

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z

133/08

133/08

163/00

163/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-152975

(22) 出願日 平成10年(1998)6月2日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 三浦 誠

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式

会社内

(72) 発明者 石澤 英亮

京都市南区上鳥羽上鬨子町2-2 積水化

学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 硬化型粘接着シート

(57) 【要約】

【課題】 粘着剤と同様に良好な感圧接着性を示し、光の照射により硬化し、高い接着強度を発現する両面粘着テープ型の硬化型粘接着シートであって、凹凸を有する被着体表面に対する追随性に優れ、切断加工時の粘接着剤のシミ出しが生じ難く、被着体に応力が加わった際の被着体の変形に対する追随性に優れ、両面の粘接着剤層の硬化ばらつきが少ない、硬化型粘接着シートを得る。

【解決手段】 アクリル系粘着性ポリマーと、カチオン重合性化合物と、架橋ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘接着剤組成物よりなる硬化型粘接着剤層が、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上である不織布よりなる基材の両面に形成されている硬化型粘接着シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系粘着性ポリマーと、カチオン重合性化合物と、架橋ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘着剤組成物からなる硬化型粘着剤層が、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上である不織布よりなる基材の両面に形成されていることを特徴とする硬化型粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、初期状態では粘着性すなわち感圧接着性を示し、光を照射することにより硬化される硬化型粘着剤組成物を用いた硬化型粘着シートに関し、より詳細には、不織布よりなる基材の両面に硬化型粘着剤層を形成してなり、可使時間が長く、かつ高い接着強度が得られる硬化型粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、簡便にかつ迅速に被着体同士を接着し得るため、両面粘着テープが接着材料として広く用いられている。両面粘着テープとしては、不織布、発泡プラスチックシート、紙などの基材の両面に粘着剤層を形成したものと、粘着剤をシート加工してなり、かつ基材を中心に有しないものが存在する。

【0003】一般には、基材の両面に粘着剤層を形成してなる両面粘着テープが主として用いられている。これは、基材を有しない、いわゆるノンサポートタイプの両面粘着テープでは、両面粘着テープ自体に、いわゆる「コシ」がないためである。すなわち、「コシ」がないため、貼付時にシワ入りや転写不良が生じたり、切断時に粘着剤の糸引きが生じがちであり、作業性が低かった。また、基材を有する両面粘着テープでは、両面の粘着剤層と共に基材自体が変形し、応力を吸収するため、接着力を高め得るという効果も得られる。

【0004】しかしながら、従来の両面粘着テープでは、被着体同士を弱い圧力で接着することができるものの、接着剤ほどの高い接着強度及び耐熱性を得ることはできなかった。両面粘着テープにおいて高い接着力を得るには、被着体表面に両面粘着テープを十分に密着させて実質的な接着面積を大きくすることが必要であり、そのため、熱ローラーや熱プレスにより、熱及び圧力を用いて両面粘着テープの粘着面と被着体表面との密着性を高める方法が採用されている。

【0005】また、両面粘着テープの総厚みを厚くし、両面粘着テープが被着体表面の凹凸に合わせて変形し易いように構成し、それによってアンカー効果を高める方法も採用されている。この場合には、粘着剤層の厚みを大きくすると、前述した粘着剤層の変形により切断性が低下することがある。従って、柔軟な基材、特に不織布や発泡プラスチックシートなどの厚みを高めて、両面粘着テープの総厚みを大きくする方法が採用されているこ

とが多い。

【0006】しかしながら、上記のような両面粘着テープにおける接着力を高める方法には、以下のような様々な問題があった。例えば、不織布よりなる基材を用い、その応力緩和性により接着力を高めた場合には、不織布自体と粘着剤層との層間接着力が不足し、十分な応力緩和性を得られないことがあった。そのため、不織布に粘着剤を十分に含浸させる必要があったが、不織布自体が透水性を有し、不織布に直接粘着剤を塗布することができないため、不織布に粘着剤を十分に含浸させることは非常に困難であった。

【0007】また、両面粘着テープの総厚みを大きくして被着体表面の凹凸に対する追従性を高める方法は、被着体表面の凹凸形状によっては対応できないことがあった。特に、被着体表面が、微細で複雑なエンボス面、サンドマット面あるいはパターンエッチング面などの場合には、この方法では接着面積が不足し、高い接着力を得ることができなかった。

【0008】さらに、高い接着力を得るために、熱ローラーや熱プレスにより両面粘着テープを被着体に圧着する方法では、被着体に制約があった。すなわち、熱に弱い軟質プラスチック、ガラスなどの割れやすい材料、熱や圧力を加えることが望ましくない電気・電子部品等に、適用することができなかった。従って、これらの被着体に適用する場合には、加える熱や圧力に制約があるため、両面粘着テープを被着体に十分密着させることができなかった。加えて、両面粘着テープの総厚みを高める方法では、基材のコシが強くなり、逆に凹凸追従性を阻害することもあった。

【0009】これに対して、特開平9-279103号公報には、アクリル系粘着性ポリマーと、エポキシ基を有する樹脂と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘着剤組成物からなる硬化型粘着シートが開示されている。初期状態では、アクリル系粘着性ポリマーの粘着力及び凝集力により感圧接着性が発現し、被着体に容易に貼付することができ、光を照射することにより光カチオン重合開始剤が活性化されてカチオン種が生成され、該カチオン種によりエポキシ基を有する樹脂が光カチオン重合して硬化し、最終的に高い接着強度を発現するとされている。また、光の照射により硬化させるものであるため、接着に際して高熱や高い圧力を加える必要がない。従って、熱や圧力に弱い被着体にも適用することができる。

【0010】上記硬化型粘着シートでは、基材を有しない両面粘着テープの形態として構成されてもよい旨、あるいは適宜の基材の両面に硬化型粘着剤層を形成してサポートタイプの両面粘着テープの形態としてもよい旨が記載されている。

【0011】もっとも、被着体の種類によっては、表面に凹凸を有するものがあり、上記先行技術に記載の硬化

型粘接着剤では、被着体表面の凹凸に対する追従性が十分でなく、高い接着強度の得られないことがあった。

【0012】また、接着後に、被着体に応力が加わり変形した場合、上記先行技術に記載の硬化型粘接着剤の硬化物は、柔軟性が十分でないため、被着体の変形に追従し難く、接着部分における剥離等が生じることがあった。

【0013】また、上記先行技術に記載の硬化型粘接着シートでは、光の透過率のわずかな違いにより、相構造が変化し、硬化状態が変化する。従って、基材として光の透過率が低いものを用いた場合、基材の表面側と裏面側とで光の透過率が異なり、硬化状態が変わり、十分な接着強度を得られないことがあった。特に、不織布は、光の透過率が一般的に低いため、基材として不織布を用いた場合、十分な接着力を得られないことがあった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来の両面粘着テープの欠点を解消し、十分な初期粘着性を有し、光の照射により硬化して高い接着強度が得られ、熱や圧力に弱い被着体にも適用し得るだけでなく、光の照射量によらず安定な相構造を形成することができ、従って、十分な柔軟性を有し被着体表面の凹凸に対する追従性に優れ、高い切断加工性を有し、微細な形状に加工することができ、硬化後の柔軟性に優れており被着体の変形に対する追従性においても優れており、両面の粘接着剤層の硬化状態のばらつきが少ない、硬化型粘接着シートを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明に係る硬化型粘接着シートは、アクリル系粘着性ポリマーと、カチオン重合性化合物と、架橋ゴム粒子と、光カチオン重合開始剤とを含む硬化型粘接着剤組成物からなる硬化型粘接着剤層が、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上である不織布よりなる基材の両面に形成されていることを特徴とする。

【0016】以下、本発明の詳細を説明する。

(アクリル系粘着性ポリマー) 本発明において、上記アクリル系粘着性ポリマーは、硬化型粘接着剤組成物に感圧接着性を与えるために用いられている。この場合、感圧接着性を与えるために、本発明に係る硬化型粘接着剤組成物は、120℃の雰囲気下でボールタックが、好ましくは1以上あるように構成され、より好ましくは室温で3以上となるように構成される。

【0017】上記感圧接着性を実現するために、アクリル系粘着性ポリマーが用いられるが、このアクリル系粘着性ポリマーとしては、アルキル基の炭素数が2~14であるアルキル(メタ)アクリレートモノマーの単独重合体または共重合体を好適に用いることができ、より好ましくは、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーと、該アルキル(メタ)アクリレートモノマーと共重合

可能な他のビニルモノマーとの共重合体を挙げることができる。

【0018】上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーとしては、エチルアクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチルアクリレートなどを例示することができる。

【0019】上記ビニルモノマーとしては、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能な化合物であれば特に限定されず、上記アルキル(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチル琥珀酸、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボルニル(メタ)アクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、ベンジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができる。

【0020】十分な初期粘着性を得るには、上記アクリル系粘着性ポリマーのガラス転移点T_gは20℃以下であることが好ましく、より好ましくは0℃以下である。また、上記アクリル系粘着性ポリマーの重合方法についても特に限定されず、一般的な重合方法により得ることができる。また、アクリル系粘着性ポリマーが共重合体の場合には、好ましくは、相溶性の高い有機溶剤にモノマー成分を溶解し、熱ラジカル重合開始剤あるいは光ラジカル重合開始剤を用い、ラジカル重合することが好ましい。

【0021】また、上記アクリル系粘着性ポリマーを用いる場合、その分子量については、特に限定されるわけではないが、重量平均分子量で1万~500万の範囲が好ましく、より好ましくは10万~300万の範囲である。分子量が1万未満では、粘着性や耐熱性が不足することがあり、分子量が500万を超えると、粘度が高くなり、塗工性が低下し、厚み精度が低下したり生産性が低下したりすることがある。

【0022】上記アクリル系粘着性ポリマー中には、カルボキシル基、グリシジル基または水酸基などの反応性官能基が存在していてもよい。これらの官能基は、アクリル酸、メタクリル酸、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレートなどの官能基含有モノマ

ーを共重合することによりアクリル系粘着性ポリマー中に存在させることができる。

【0023】(カチオン重合性化合物)本発明では、硬化型粘着剤組成物に光を照射して硬化させるために、カチオン重合性化合物が配合されている。このカチオン重合性化合物については、分子内にカチオン重合性の官能基、例えば、水酸基、ビニルエーテル基、エビスルフィド基、エチレンイミン基またはエポキシ基を有する種々のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを用いることができる。また、これらの官能基を有するポリマーについても限定されず、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリエーテル系、天然ゴム、ブロック共重合体ゴム、シリコン系などの各種ポリマーを用いることができる。

【0024】上記カチオン重合性化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。上記カチオン重合性化合物としては、好ましくは、エポキシ基を有する化合物が用いられる。エポキシ基の開環重合は反応性が高く、かつ硬化時間が短いため、接着工程の短縮を図ることができる。さらに、凝集力及び弾性率も高いため、耐熱性及び接着強度に優れた接着硬化物を得ることができ、例えばプリント回路基板やフレキシブルプリント基板の製造過程における半田付け等の高熱にさらされる工程において、剥離やズレなどの接着異常を効果的に防止することができる。

【0025】上記エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ樹脂が好適に用いられる。このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルエーテル型、グリシジルアミン型等のエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0026】また、エポキシ基含有オリゴマー(例えば、油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート1001、エピコート1002など)も好適に用いられる。さらに、上記エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、例えば、グリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化ポリアクリレートなどを挙げることができる。

【0027】さらに、カチオン重合性化合物に他の樹脂成分などを配合したり、付加したりして、可撓性や耐クラック性を高めたり、接着力や屈曲力の向上を図ってもよく、このような変性体としては、CTBN(末端カルボキシル基含有ブタジエン-アクリロニトリルゴム)変性エポキシ樹脂;アクリルゴム、NBR、SBR、ブチルゴム、もしくはイソプレンゴムなどの各種ゴムを樹脂分散させたエポキシ樹脂;上記のような液状ゴムで変性されたエポキシ樹脂;アクリル、ウレタン、尿素、ポリエステル、スチレンなどの各種樹脂を添加してなるエポキシ樹脂;キレート変性エポキシ樹脂;ポリオール変性エポキシ樹脂などを用いることができる。上記のような

変性エポキシ樹脂の具体的な例としては、ウレタン変性エポキシ樹脂として、旭電化社製、商品名:EPUR-6、油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート292、ゴム変性エポキシ樹脂として、シェル化学社製、商品名:エボン58006、金属接着性が高められたキレート変性エポキシ樹脂として、旭電化社製、商品名:アデカレジnP49-10などを例示することができる。

【0028】上記カチオン重合性化合物は、必要に応じて、他の官能基で変性されているものでもよく、ラジカル重合性不飽和結合を導入したものなどの反応性官能基を有するものであってもよい。

【0029】また、カチオン重合性化合物の官能基当量としては150~5000g-resin/mol程度であることが好ましい。官能基当量がこれより少ないと、反応性が高まり、照射後に被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがあり、多すぎると、反応速度が遅くなり、硬化までに長時間を要することがある。もっとも、上記官能基の量は、目的とする反応速度及び硬化物性によって定められるため、一義的には決定されない。

【0030】(アクリル系粘着性ポリマー及びカチオン重合性化合物の配合割合)上記粘着性ポリマー及びカチオン重合性化合物の合計100重量部において、アクリル系粘着性ポリマーは10~90重量部の割合で配合されていることが好ましい。10重量部未満では初期粘着性が低くなり、90重量部を超えると、硬化物の弾性率が低くなり、接着強度が低くなることがある。

【0031】(架橋ゴム粒子)上記架橋ゴム粒子が組成物中に均一に分散されることにより、被着体の変形などの応力が加わった場合に、その応力を緩和するように作用し、接着力を著しく高めることができる。架橋ゴム粒子は、ゴム自体の有するゴム弾性により変形追従性に優れ、かつ分子内に架橋構造を有するため、他の成分と相溶し難い。従って、光照射量に影響され難い安定な海島構造が保持される。よって、架橋ゴム粒子は組成物中に均一に分散されていると、硬化後においても均一に分散されるので、硬化物の応力緩和性が高められる。

【0032】本発明では、ゴム粒子の形状安定性を高めて系全体の凝集性を高めるために、上記のように、ゴム粒子は架橋されて溶剤不溶のゲル状態であることが必要である。架橋方法については特に限定されないが、例えばアクリルゴムなどではOH基やカルボキシル基のような官能基を共重合し、イソシアネートやエポキシなどの架橋剤で架橋させる方法が挙げられる。

【0033】上記架橋ゴム粒子は、架橋されたゴムポリマーからなり、その平均粒径は1μm以下であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、自重による沈降や合着により均一に分散されなかったり、塗布面が荒れて密着性が低下したりすることがある。

【0034】上記架橋ゴム粒子として使用し得るゴムポリマーは特に限定されるわけではないが、例えば、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、ランダム型スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、ウレタンゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロックゴム(SIS)、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴム(SEBS)、スチレン-ブタジエンブロックゴムなどの各種合成ゴムポリマーを挙げることができ、これらを単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0035】また、上記架橋ゴム粒子と他の成分とが形成する海島構造を安定化させるために、分子末端あるいは分子側鎖に反応性官能基を付加した変性ゴムも好適に用いることができる。このような変性ゴムとしては、例えば、カルボキシル基を有する架橋NBR(日本合成ゴム社製、品番: XER91)、グリシジル基含有架橋NBR(日本合成ゴム社製、品番: XER-71)、カルボキシル基含有アクリルゴム(日本合成ゴム社製、品番: DHS-2)などが挙げられる。

【0036】ゴム中のこれらの反応性官能基と、該反応性官能基と反応性を有する粘接着剤組成物中の官能基との架橋反応により、架橋ゴム粒子が粘接着剤組成物中で固定されるため、海島構造が安定化された状態で均一に硬化し、接着強度の均一性が高められる。

【0037】また、上記架橋ゴム粒子としては、市販の架橋ゴム分散エポキシ樹脂も好適に用いることができ、例えば、日本触媒社製、商品名: エボセツBPA(架橋アクリルゴム粒子分散型)や旭電化社製、商品名: アデカレジンEPR21(架橋NBR分散型)などを挙げることができる。

【0038】なお、本発明においては、硬化型粘接着剤組成物の接着性をさらに高めるために、上記架橋ゴム粒子以外に、液状ゴム、無架橋ゴム粉末などのゴム成分、その他の可撓性付与成分を添加してもよい。

【0039】上記架橋ゴム粒子の配合割合については、特に限定されるわけではないが、上記アクリル系粘着性ポリマー及びカチオン重合性化合物の合計100重量部に対し、0.1~50重量部の割合とすることが望ましい。架橋ゴム粒子の配合割合が0.1重量部未満の場合には、硬化物の応力緩和性を高める効果が十分に得られないことがあり、かつ安定な海島構造を形成し難くなり、硬化後の接着物性の安定性が損なわれることがある。50重量部を超えると、耐熱性が低下することがある。

【0040】(光カチオン重合開始剤) 本発明において、上記光カチオン重合開始剤は、光を照射されることにより活性化され、光カチオン重合開始物質を発生するものであり、比較的低エネルギーで重合を開始すること

ができる。

【0041】上記光としては、マイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線などを用いることができるが、一般的に取扱いが容易かつ簡便であり、比較的高エネルギーを得ることができる紫外線が好適に用いられる。より好ましくは、波長200~400nmの紫外線が用いられる。上記紫外線は、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプなどの適宜の光源を用いて照射することができる。

【0042】光カチオン重合開始剤は、イオン性光酸発生タイプ及び非イオン性光酸発生タイプの何れでもよい。上記イオン性光酸発生タイプとしては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール-アルミニウム錯体などの有機金属錯体類などを挙げることができる。より具体的には、例えば、オプトマーSP-150(旭電化社製)、オプトマーSP-170(旭電化社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)などの市販の開始剤を用いることができる。

【0043】また、非イオン性光酸発生タイプとしては、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、スルホン酸誘導体、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノロン、N-ヒドロキシイミドスルホナートなどを用いることができる。

【0044】上記光カチオン重合開始剤については、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよく、有効活性波長の異なる複数の光カチオン重合開始剤を用いて複数段階で硬化させてもよい。

【0045】上記光カチオン重合開始剤は、本発明にかかる硬化型粘接着剤組成物において、上記カチオン重合性化合物の官能基1molに対し、0.001~10mol%の範囲で配合することが好ましい。0.001mol%よりも少ない場合には、十分に光カチオン重合が進行せず、硬化速度が遅くなることがあり、10mol%よりも多いと、光照射による硬化が速く進みすぎ、被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがある。

【0046】(他の成分) 本発明においては、上記アクリル系粘着性ポリマー、カチオン重合性化合物、架橋ゴム粒子及び光カチオン重合開始剤の他に、本発明の目的を阻害しないで、公知の粘着付与樹脂や増量剤などを適宜配合してもよい。

【0047】例えば、硬化型粘接着剤組成物の粘着性を向上させる目的で、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、C5系またはC9系の石油樹脂、クマロン樹脂等の粘着付与樹脂を添加してもよい。特に、被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着力を発現させ

ることができるという点で、ロジン系樹脂及び石油樹脂が好ましい。

【0048】(硬化型粘着シート)本発明では、基材として、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上である不織布が用いられており、その両面に、上記硬化型粘着剤組成物よりなる硬化型粘着剤層が形成されている。

【0049】基材として、光透過性の不織布を用いるのは、硬化型粘着シートの両面にむらなく光を行きわたらせるためであり、それによって両面の硬化型粘着剤層の硬化状態を同等とすることができる。この場合、光透過性については、上述した通り、光カチオン重合開始剤の活性波長の光を30%以上透過するものが用いられる。上記透過率が30%を下回ると、光を照射した側の硬化型粘着剤層と、反対側の硬化型粘着剤層の硬化状態がばらつくことになる。

【0050】上記活性波長の光とは、分光光度計により測定されたカチオン重合開始剤の吸収波長領域をいうものとする。また、不織布の透過率は、この吸収波長帯における不織布の最大透過率であり、分光光度スペクトルによって測定することができる。

【0051】一般的な不織布は、厚みを坪量で表し、同材質であれば坪量が大きいと厚くなり、繊維量が多くなり、結果、光透過率が低くなる。しかしながら、光透過率は使用する繊維の材質、接着剤あるいは光の波長により変化するため、坪量で一般的に規定することはできないが、通常、坪量が60g/m²を超えると、紫外-可視光領域の光透過率は30%より低くなることが多い。

【0052】また、繊維長さや抄紙方法によっても光透過率は変化する。従って、実質的には、分光光度計により上記光透過率を測定すべきである。上記分光光度計については、一般的なUV-可視分光光度計、赤外分光光度計などを用いることができ、また、電子線もしくは短波長の光については、照度計を用いて測定することもできる。

【0053】上記不織布を構成する材料については、特に限定されるわけではないが、例えば、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース、ガラス系繊維などの繊維を、PVA(ポリビニルアルコール)系、ラテックス系またはアクリル系接着剤で抄紙したものが用いられ、一般的に通気性の包装材料、医療用テープ基材、両面テープなどに用いられているものを適宜用いることができる。

【0054】上記不織布よりなる基材は、硬化型粘着剤層に対して、アンカー効果を発揮し、従って硬化型粘着シートを切断した場合の粘着剤の糸引きによる側面からのみ出しを抑制することができ、切断刃の汚染やみ出した粘着剤の周囲への付着を防止することができる。

【0055】硬化型粘着シートの製造に際しては、硬

化型粘着剤組成物、好ましくは適当な有機溶媒で希釈した硬化型粘着剤組成物を均一に混合した後、基材となる不織布に、直接塗工し、乾燥させる方法を用いることができる。硬化型粘着剤組成物の塗工方法については、特に限定されず、ロールコーター、ナイフコーター、ダイコーターなどの適宜のコーターを用いて行うことができる。

【0056】上記のように、不織布に直接塗工することにより、硬化型粘着剤層と不織布よりなる基材との密着性が高められるので、好ましい。しかしながら、不織布は多孔質であり、通気性及び透水性を有する。従って、硬化型粘着剤組成物を直接塗布すると、浸透により不織布の背面から漏洩する。従って、一般的には、一旦適当なセパレーターに硬化型粘着剤組成物を塗布した後、不織布にラミネートし、転写する方法を用いることが好ましい。この場合のセパレーターとしては、プラスチックフィルム、ポリオレフィンラミネートなどによる非透水处理を施した紙、不織布、布類、金属箔または金属蒸着フィルムなどを挙げることができる。この場合、硬化型粘着剤が塗布される面に、シリコンやフッ素系樹脂により離型処理を施しておくことが好ましく、それによって転写に先立ちセパレーターから硬化型粘着剤層を容易に剥離することができる。

【0057】なお、好ましくは、転写に際しては、硬化型粘着剤層を不織布に対して熱ロール等でラミネートすることが望ましい。また、両面が離型処理を施されたセパレーターを用い、片面に硬化型粘着剤層を形成した後、そのまま巻回してロール状に加工してもよい。この場合には、1枚のセパレーターを用いて硬化型粘着剤の両面を保護することができる。

【0058】本発明に係る硬化型粘着シートでは、基材となる不織布の両面に硬化型粘着剤層が形成されている。従って、上記転写については、不織布の両面に対して行う必要がある。この場合、両面の硬化型粘着剤層の組成及び厚みは必ずしも同一である必要はない。すなわち、必要な粘着物性、加工特性及び作業特性に応じて、両側の硬化型粘着剤層の組成や厚みを適宜決定すればよい。例えば、両面の硬化型粘着剤層の厚みに差を設け、厚い方の硬化型粘着剤層表面に接着性の低い被着体を貼り合わせ、薄い方の硬化型粘着剤層に接着性の高い被着体を貼付することにより、基材の両側で接着力のバランスを取ることができる。

【0059】本発明に係る硬化型粘着シートの厚みは、一般的には、不織布を含めて30~3000μmの範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは50~1000μmである。硬化型粘着シートの厚みが薄すぎると、接着力が低くなり、塗工精度も低下することがある。逆に、硬化型粘着シートの厚みが厚すぎると、接着部材の総厚みが増すことになり、光硬化し難くなることがある。

【0060】(接着方法)本発明に係る硬化型粘接着シートを用いて被着体同士を貼り合わせる方法については、特に限定されず、ラミネーターを用いた方法や、プレス機による方法、指圧などの圧力を付加した方法など適宜の方法を用いることができる。

【0061】硬化型粘接着シートへの光の照射は、①被着体に貼付するに先立ち硬化型粘接着シートに光を照射した後、一方の被着体に硬化型粘接着シートを貼付し、硬化型粘接着シートに他方の被着体を貼り合わせる方法、②一方の被着体に硬化型粘接着シートを貼り合わせた後、硬化型粘接着シートの露出面に光を照射した後、他方の被着体を貼り合わせる方法、あるいは③少なくともいずれかの被着体が光透過性ののであれば、双方の被着体を硬化型粘接着シートを介して貼り合わせた後、光を照射する方法など任意の方法を用いることができる。

【0062】すなわち、硬化型粘接着シートにおける硬化反応は、光の照射により開始するが、光の照射を停止した後もカチオン開始種が消失せず、カチオン重合反応が継続する。従って、反応速度をコントロールすることにより、光照射後もしばらくは感圧接着性を保持する。よって、反応速度をコントロールすることにより、任意の段階で光を照射することができる。

【0063】上記のようにして、被着体同士を硬化型粘接着シートを介して接着してなる積層体では、カチオン重合反応が経時により進行し、硬化型粘接着シートの硬化物が最終的に接着剤レベルの強固な接着力を発現する。同時に、不織布と硬化型粘接着剤層との密着力も高められるため、硬化型粘接着剤層と不織布よりなる基材との層間剥離が防止され、かつ不織布の応力緩和性が十分に発現され、それによって剥離強度が著しく高められる。なお、硬化反応を加速するために、光の照射に加えて、加熱や加湿等を施してもよい。

【0064】上記不織布からなる基材を有するため、本発明に係る硬化型粘接着シートは十分なコシを有する。従って、微細な形状に加工することができ、圧着時の接着剤のはみ出しも生じ難い。従って、寸法安定性に優れ、はみ出し部分の切除処理やマスキングを省略することができる。

【0065】また、不織布が光透過性であるため、光を照射した側とは反対側の硬化型粘接着剤層も確実に硬化される。また、不織布の光透過性が比較的低い場合でも、光照射後直ちに粘着性を失わないため、高い光エネルギーを照射することにより、照射側とは反対側の硬化型粘接着剤層に十分に光を照射することができる。また、光を照射する側とは反対側の硬化型粘接着剤層の光反応性を高めれば、光の透過量差に起因する表裏の硬化速度差を小さくすることも可能である。

【0066】(作用)本発明で用いられる硬化型粘接着剤組成物は、アクリル系粘着性ポリマーにより、初期状

態では十分な感圧接着性を発現する。従って、被着体に対して、容易に粘着させることができ、従来の粘着テープと同様に被着体に対して容易に貼付することができる。光を照射したとしても、初期粘着力はすぐには失われないため、可視時間が長く、従って光照射後の貼り合わせ作業を容易に行うことができる。

【0067】光を照射することにより光カチオン重合開始剤が活性化され、カチオン重合開始種が発生され、それによってカチオン重合性化合物のカチオン重合が進行し、硬化が進行する。その結果、硬化が完了すると、接着剤並みの高い接着力を発現する。また、光照射を持続せずとも硬化反応が進行するため、シャドーゾーンに接着物が配置された場合であっても硬化が確実に進行する。

【0068】加えて、安定な海島構造の相構造を実現する架橋ゴム粒子が配合されているため、初期状態において硬化型粘接着剤は十分な柔軟性を有し、被着体の表面の凹凸に高い追従性を示し、接着面積を高めることができる。このような被着体に対する接着強度を高めることができる。加えて、接着硬化物も柔軟性を有するため、被着体に応力が加わり変形したとしても、接着硬化物が応力緩和性に優れているため、剥離強度が一層高められる。

【0069】従って、本発明に係る硬化型粘接着シートでは、不織布よりなる基材の両面に上記硬化型粘接着剤組成物層が形成されているので、初期状態では被着体に容易に貼付することができ、光照射により経時により硬化が進行し、被着体同士を強固に接合することができる。加えて、基材が不織布で構成されているので、応力緩和性に優れており、従って、架橋ゴム粒子が配合されていることとも相まって、凹凸を有する被着体表面の凹凸に対する追従性に優れている。

【0070】よって、接着面積を高めることができ、凹凸を有する被着体に対して強固に密着させることができる。加えて、不織布が柔軟性に優れており、かつ架橋ゴム粒子が配合されているので、硬化後においても柔軟性に優れており、良好な応力緩和性を有する。従って、被着体に応力が加わり変形が生じたとしても、硬化型粘接着シートが被着体から剥離し難い。

【0071】さらに、不織布よりなる基材は、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上であるので、光照射面の粘着剤層と、反対側の粘着剤層の硬化状態が同等となり、基材両面において十分な接着強度を発現する。

【0072】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることに、本発明をより詳細に説明する。なお、以下の実施例及び比較例において、重量部は、不揮発分換算値である。

【0073】(実施例1～4、比較例1～4)

(硬化型粘接着剤の調製) 下記の3種類の硬化型粘接着剤A～C及び粘着剤Dを用意した。各硬化型粘接着剤A～C及び粘着剤Dの調製に際しては、下記の各成分をミ

キサーを用い、23℃の雰囲気下で混合することにより行った。

【0074】

①硬化型粘接着剤A

ポリエチルアクリレート(重量平均分子量Mw=75万)

50重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#828)

35重量部

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#807)

10重量部

架橋NBR粒子(日本合成ゴム社製、商品名:XER91、平均粒径78nm)

5重量部

光カチオン重合開始剤(旭電化社製、商品名:アデカオプトマーSP170、活性波長は350nm以下)

1.5重量部

【0075】

②硬化型粘接着剤B

ポリエチルアクリレート(重量平均分子量Mw=75万)

40重量部

架橋ゴム変性エポキシ樹脂(旭電化社製、商品名:EPR21)

60重量部

光カチオン重合開始剤(旭電化社製、商品名:アデカオプトマーSP170)

1.5重量部

【0076】

③硬化型粘接着剤C

ポリエチルアクリレート(重量平均分子量Mw=75万)

50重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#828)

40重量部

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、商品名:エピコート#807)

10重量部

光カチオン重合開始剤(旭電化社製、商品名:アデカオプトマーSP170)

1.5重量部

【0077】

④粘着剤D

ブチルアクリレートとアクリル酸とを重量比で95:5の割合で共重合してなるポリアクリレート(重量平均分子量Mw=68万)

100重量部

アジリジン系架橋剤(ヘキサメチレンジエチレンウレア(HDU))

0.5重量部

【0078】(不織布) 下記の不織布E～Gを用意した。

不織布E…ポリエステル系不織布、廣瀬製紙社製、TYPE 3015E、坪量50.1g/m²、350nmの波長における光透過率=45.2%

不織布F…ポリエステル系不織布、廣瀬製紙社製、TYPE 05TH-36、坪量36.2g/m²、350nmの波長における光透過率=42.9%

不織布G…ポリエステル系不織布、廣瀬製紙社製、TYPE 15TH-100、坪量99.1g/m²、350nmの波長における光透過率=14.6%

【0079】(硬化型粘接着シートの作製) 下記の表1に示すように、上述した硬化型粘接着剤A～Cまたは粘着剤D100重量部を、それぞれ、150重量部のメチルエチルケトンに溶解させてなる溶液を、ロールコーターを用いて厚み100μmの表面がシリコーン離型処理されたPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムに、乾燥後の厚みが30μmとなるように(但し、比較例2では60μm)塗工し、乾燥した。次に、比較例2を除き120℃の温度に調整された熱ロールにより、硬化型粘接着剤もしくは粘着剤塗工面に不織布をラミネートした。このようにして得た積層体の不織布が露出して

いる表面に、上記と同様にして100 μ mの厚みの表面がシリコンで離型処理されたPETフィルム上に硬化型粘着剤A～Cまたは粘着剤Dを乾燥後の厚みが30 μ m（比較例2は60 μ m）となるように塗工し、乾燥したものを、同様に120℃の温度に設定された熱ローラーを用いてラミネートし、不織布の両面に硬化型粘着剤層もしくは粘着剤層が形成された粘着シートもしくは粘着シートを得た。比較例2については、粘着剤露出面に離型PETフィルムの離型面を積層し、ノンサポートタイプの両面粘着シートとした。

【0080】（接着力の評価）

①サンプルの作製…上記のようにして得た硬化型粘着シートを40mm角にカッターナイフで切断し、裏面側のセパレーターとしての厚み100 μ mのPETフィルムを剥離し、厚さ300 μ mのガラスエポキシ板に120℃の熱ローラーで貼り合わせた。しかる後、表面側のPETフィルムを剥離し、超高圧水銀灯（オーク製作所製、品番：CHM-1000、ブルーフィルタ使用（熱線カット）、有効波長300～400nm）を用い、照射強度が3J/cm²となるように紫外線を照射した。照射後、直ちに厚さ50 μ mの表面がコロナ処理されたPETフィルムを120℃の熱ローラーを用いて硬化型粘着剤層もしくは粘着剤層に貼り合わせた。しかる後、23℃で1日放置したサンプルと、100℃で

1週間放置したサンプルとを得た。

【0081】②接着力の測定…上記のようにして得た各サンプルを、15mm幅に切断し、剥離試験機を用い、剥離速度50mm/分でコロナ処理されたPETフィルムを剥離し、その際の剥離強度を測定すると共に、破壊部分を目視により評価した。

【0082】（糊のシミ出しの評価）

①サンプルの作製…硬化型粘着シートもしくは粘着シートを40mm角に切断し、表面が平滑な鏡面仕上げの50mm角のステンレス板で挟持し、プレス機により40℃、2kg/cm²、7日間の条件でプレスした。

【0083】②糊シミ出し量の測定…ステンレス板に粘着剤もしくは粘着剤のシミ出し後の幅を4辺の中央部において測定し、4辺の中央部で測定された幅の平均値をシミ出し量とした。

【0084】（透過率の評価）日本分光社製、紫外-可視分光光度計を用い、使用した各不織布の紫外線透過率を測定した。重合開始剤の活性波長350nm以下で最大となる光透過率を不織布の光透過率とした。上記接着力の評価、シミ出しの評価及び光透過率の評価についての結果を、実施例及び比較例の構成と共に下記の表1に示す。

【0085】

【表1】

サンプル	シート構成			23℃1日後接着力		100℃1週間後接着力		シミ出し (mm)
	表面側	芯材	裏面側	強度(N/cm)	破壊形態	強度(N/cm)	破壊形態	
実施例1	A	E	A	15.7	不織布材破	18.3	不織布材破	0.2
実施例2	B	E	B	15.4	不織布材破	18.2	不織布材破	0.3
実施例3	A	E	B	15.9	不織布材破	18.0	不織布材破	0.3
実施例4	A	F	B	16.8	不織布材破	20.7	不織布材破	0.3
比較例1	C	E	C	9.8	不織布裏面	9.5	不織布裏面	0.4
比較例2	A	なし	—	13.0	ガラスエポ界面	13.5	ガラスエポ界面	2.1
比較例3	A	G	A	11.0	ガラスエポ界面	10.5	不織布裏面	0.3
比較例4	D	E	D	7.2	ガラスエポ界面	9.1	ガラスエポ界面	0.4

注）ガラスエポ：ガラスエポキシ

【0086】表1から明らかなように、実施例1～4では、比較例1～4に比べて、23℃で1日放置した後及び100℃で1週間放置した後のいずれにおいても、接着強度が高く、接着力評価においては不織布よりなる基材が破れ、接着界面における破壊は生じなかった。特に、実施例1と比較例1との比較において、実施例1が比較例1に比べて接着強度が高かったのは、架橋ゴム粒子の分散により、硬化型粘着剤層の応力緩和性が高められたことによると考えられる。

【0087】さらに、比較例3では、接着力評価において、不織布裏面側の界面で破壊が生じていたが、これは、不織布の光透過性が低く、裏面側の接着力が不十分

となったためと考えられる。これに対して、実施例1～4では、光の透過量の違いによる接着力変化が少ないためか、接着力評価においては、不織布自体が破壊していた。

【0088】また、比較例2では、基材を有しないため、糊のシミ出しが2.1mmと著しく大きく、切断加工性が不十分であった。これに対して、実施例1～4では、不織布よりなる基材を用いたため、切断加工性の向上により、糊のシミ出しが0.3mm以下と小さかった。さらに、実施例1～4では、100℃で1週間放置して硬化を促進させた場合、不織布の含水量が低下したためか、接着力が高くなったものと考えられる。

【0089】さらに、比較例3では、光透過率が低い不織布Gを用いているため、不織布裏面側の粘着剤の硬化が不十分となり、ガラスエポキシ界面または不織布裏面側で界面破壊が生じていた。また、比較例4では、粘着剤であるため、接着力が低く、100℃で1週間放置した場合であっても、接着力が低い。

【0090】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る硬化型粘着シートでは、粘着剤層中のアクリル系粘着性ポリマーにより十分な初期粘着力が発揮され、被着体に容易に粘着させることができる。また、光の照射によりカチオン重合による硬化が進行し、最終的に高い接着強度を発現する。この光の照射によるカチオン重合の硬化は、直ちには進行しないため、光照射後、十分な長さの可視時間を有し、従って、作業が行い難い接着部分の被着体に対しても、従来の粘着剤と同様に容易に粘着させ得る。

【0091】加えて、硬化反応開始後には、光の照射を必要としないので、シャドウゾーンにおける接合にも本発明の硬化型粘着シートを好適に用いることができ、かつ光不透過性の被着体にも適用することができる。さらに、光を照射させるだけで硬化させ得るため、耐熱性の十分でない被着体にも適用することができる。

【0092】加えて、上記架橋ゴム粒子が配合されてお

り、該架橋ゴム粒子が安定な海島構造を形成するので、柔軟性に優れており、表面に凹凸を有する被着体にも該凹凸に追従して十分に密着させることができ、凹凸を有する被着体に対しての接着強度を効果的に高め得る。さらに、上記架橋ゴム粒子は、硬化物の柔軟性を高めるようにも作用し、それによって硬化後に被着体の変形等により応力が加わったとしても、該架橋ゴム粒子の応力緩和作用により、硬化物が被着体から剥離し難い。すなわち、硬化後の剥離強度が高められる。

【0093】さらに、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上である不織布を基材として用いて硬化型粘着シートが構成されているため、該不織布の応力緩和作用により、凹凸を有する表面に対してより一層密着させることができ、それによって凹凸を有する表面に対する接着強度を高めることができる。加えて、不織布よりなる基材が芯材として作用するため、被着体同士を硬化型粘着シートを介して貼り合わせた場合、その接着強度がより一層高められる。

【0094】また、光カチオン重合開始剤の活性波長の光の透過率が30%以上である不織布を用いているため、不織布の両側の硬化型粘着剤層が光の照射によりさほどばらつきなく硬化するため、基材の両側において被着体に対して強固に接合される。